

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-209868

(43) 公開日 平成7年(1995)8月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 1		
		5 0 3		
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		審査請求 未請求	請求項の数 1	F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-270332

(22) 出願日 平成6年(1994)10月7日

(31) 優先権主張番号 特願平5-339490

(32) 優先日 平5(1993)12月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 山近 幹雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 酸の存在下にアルカリ可溶性となる重合体および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体下記一般式(1)および一般式(2)で表される2種の繰返し単位と放射線照射後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰返し単位からなる重合体を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】

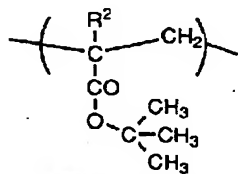
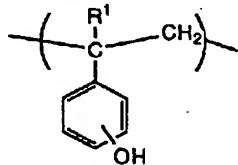
R¹は水素原子またはメチル基R²は水素原子またはメチル基

【効果】 微細パターンを良好なパターン形状で形成する化学増幅型ポジレジストを提供するものである。体積収縮や剥離、および接着不良がなく、ドライエッチング耐性に優れており、さらに、各種の放射線に有効に感応して、リソグラフィプロセス安定性に優れるとともに、特に微細パターンの形成において上部に細りのない良好な形状を与える利点を有する。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の存在下ニアルカリ可溶性となる重合体（イ）および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤（ロ）を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体（イ）が下記一般式（1）および一



【一般式（1）において、R¹は水素原子またはメチル基であり、一般式（2）において、R²は水素原子またはメチル基である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特に紫外線、遠紫外線、X線または荷電粒子線の如き放射線を用いる超微細加工に好適なレジストとして用いることのできる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、近年では、サブハーフミクロンオーダー以下の微細加工を再現性よく行なうことができるリソグラフィ技術の開発が進められている。従来リソグラフィプロセスに使用されている代表的なレジストとしては、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とを用いるポジ型レジストが挙げられるが、これらのレジストは、性能的に限界に達しつつあり、サブハーフミクロンオーダー以下の微細加工に使用するには、大きな困難を伴う。即ち、これらのネガ型レジストおよびポジ型レジストにおいては、従来から主に使用されている水銀灯のg線（波長436nm）、i線（波長365nm）等の紫外線を使用するリソグラフィプロセスでは、0.35μm以下の微細パターンになると、十分な理論焦点深度が達成できないという問題がある。

【0003】 そこで、微細なパターン形成に際して、より幅広い焦点深度を達成できる遠紫外線、X線あるいは電子線を使用するリソグラフィプロセスの検討が精力的に進められている。しかしながら、従来のレジストは、遠紫外線、X線あるいは電子線に対して、パターン形状、感度、コントラスト、現像性等の面で種々の問題

がある。即ち、遠紫外線の場合には、レジストの光吸収が大き過ぎるため、パターン形状が、ネガ型レジストではパターンの上部より下部が細い、いわゆる逆テーパー状となりやすく、またポジ型レジストでもテーパー状になると同時に、感度、コントラスト等も低下する。また、X線や電子線といったよりエネルギーの高い放射線の場合には、一般に、遠紫外線の場合よりもさらに感度の低下が大きくなり、特にポジ型レジストでは、放射線の照射により、本来現像液に対する溶解性が上昇すべきところが、逆に溶解性が低下してしまうという現象が生じる場合がある。

【化1】

... (1)

... (2)

がある。即ち、遠紫外線の場合には、レジストの光吸収が大き過ぎるため、パターン形状が、ネガ型レジストではパターンの上部より下部が細い、いわゆる逆テーパー状となりやすく、またポジ型レジストでもテーパー状になると同時に、感度、コントラスト等も低下する。また、X線や電子線といったよりエネルギーの高い放射線の場合には、一般に、遠紫外線の場合よりもさらに感度の低下が大きくなり、特にポジ型レジストでは、放射線の照射により、本来現像液に対する溶解性が上昇すべきところが、逆に溶解性が低下してしまうという現象が生じる場合がある。

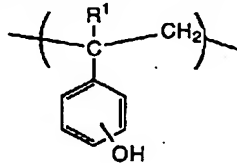
【0004】 一方、次世代レジストとして近年注目されているものに、感放射線性酸発生剤（即ち、放射線の照射により酸を発生する化合物）を含有する化学増幅型レジストがあり、このレジストは、発生した酸の触媒作用により、各種放射線に対する感度が高いという利点を有している。そして、このような化学増幅型レジストとして比較的良好なレジスト性能を示すものに、例えばt-ブチルエステル基やt-ブトキシカルボニル基を有する樹脂を用いたもの（例えば特公平2-27660号公報参照）、シリル基を有する樹脂を用いたもの（例えば特公平3-44290号公報参照）、アクリル酸成分を含有する樹脂を用いたもの（例えば特開平4-39665号公報参照）等が知られているが、これらの化学増幅型レジストには、それぞれ固有の問題があり、実用化には種々困難を伴うことが指摘されている。即ち、t-ブチルエステル基やt-ブトキシカルボニル基を有する樹脂を用いた系では、発生した酸の触媒作用による化学反応に伴って、イソブテンガスや炭酸ガスといった気体成分を放出するため、放射線の照射部において体積収縮を生じ、その結果パターン形状が歪みやすく、高精度のパターン形成が困難であり、またシリル基を有する樹脂を用いた系は、良好なパターン形成能を有しているが、シリ

ル基をもたない他のレジストに比べて、基板からの剥離性に劣るという難点があり、さらに、アクリル酸成分を含有する樹脂を用いた系では、レジストとシリコン基板との接着性が不十分であり、また芳香族系樹脂を用いたレジストに比べて、ドライエッチング耐性も低いという問題がある。

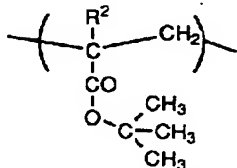
【0005】これらの問題の解決にあたり、近年、アクリル酸エステル構造とフェノール骨格の両者を有する樹脂が注目を集めている（特開平4-251259号公報、同5-181279号公報、同5-113667号公報）。これらの樹脂を用いたレジストは、アクリル酸系の繰返し単位のみを有する樹脂と比較してドライエッチング耐性が改善される利点がある。しかし、露光部でカルボン酸が生成するため現像液に対する溶解速度が高くなりすぎ、実際に基板上にレジストパターンを形成するとパターン上部が細くなり、理想とされる矩形のパターンが形成されないという欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、体積収縮や剥離不良および接着不良がなく、高精度のパターン形成ができ、ドライエッチング耐性の高い感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、各種の放射線に有効に感応して、リソグラフィプロセス安定性に優れるとともに、パターン形状が上部に細りのない、矩形のパターンが形成できるレジストとして優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本



... (1)



... (2)

【0010】〔一般式（1）において、R¹は水素原子またはメチル基であり、一般式（2）において、R²は水素原子またはメチル基である。〕

【0011】一般式（1）中のR¹は、水素原子、メチル基のいずれでも良く、R¹が水素原子の繰返し単位と、R¹がメチル基の繰返し単位とを同時に有していても良い。繰返し単位Aの好適な割合は、重合体

（イ）中の全ての繰返し単位に対して、5～75%、さらに好ましくは20～70%である。繰返し単位Aが5%未満であると基板との接着性が劣化し、レジストパターンの剥がれを生じる可能性があり、一方75%を越えると放射線照射部と未照射部とのアルカリ現像液に

発明のさらに他の目的は、特に、遠紫外線、X線あるいは電子線に対して、パターン形状、感度、コントラスト、現像性等に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、酸の存在下にアルカリ可溶性となる重合体（イ）および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤（ロ）を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体（イ）が下記一般式（1）および一般式（2）で表される2種の繰返し単位と放射線照射後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰返し単位からなる重合体を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。

【0008】重合体（イ）

重合体（イ）は、一般式（1）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位A」という。）および一般式（2）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位B」という。）と、放射線照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を低減させる繰返し単位（以下、「繰返し単位C」という。）を含有する重合体である。

【0009】

【化2】

に対する溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向にある。

【0012】一般式（2）中のR²は、水素原子、メチル基のいずれでも良く、R²が水素原子の繰返し単位と、R²がメチル基の繰返し単位とを同時に有していても良い。繰返し単位Bの好適な割合は、重合体（イ）中の全ての繰返し単位に対して、10～70%、さらに好ましくは20～50%である。繰返し単位Bが10%未満であると放射線照射部のアルカリ現像液に対する溶解速度が低くなり、パターンが形成されなくなり、一方70%を越えると重合体（イ）中のベンゼン環の量が不足するために、ドライエッチング耐性が低

下する傾向にある。

【0013】繰返し単位Cは、パターン形状および解像性能の向上の為に共重合されるものであり、好適な割合は、繰返し単位Aおよび繰返し単位Bの割合により異なるが、一般に重合体（イ）中の全ての繰返し単位に対して、0.5～50%、さらに好ましくは1～30%である。繰返し単位Cが0.5%未満であると、放射線照射部のアルカリ現像液に対する溶解速度の低減効果が不足するために、レジストパターン上部が細る傾向にあり、一方50%を越えると溶解速度が低くなりすぎ、レジストの感度が低下する傾向にある。

【0014】重合体（イ）は、ラジカル重合、熱重合等によって、繰返し単位A、繰返し単位Bおよび繰返し単位Cそれぞれに対応する単量体を重合することにより、製造することができる。繰返し単位Aに対応する単量体（以下、「単量体a」という。）は、ビニルフェノールまたは α -イソプロペニルフェノールであり、繰返し単位Bに対応する単量体（以下、「単量体b」という。）は、アクリル酸t-ブチルまたはメタクリル酸t-ブチルであり、繰返し単位Cに対応する単量体（以下、「単量体c」という。）は、アルカリ現像液に対する溶解性の低い単量体、すなわち、スルホン酸基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性置換基を有しない単量体である。このような単量体cの例としては、単量体aと単量体bと共重合可能な炭素-炭素二重結合を有し、かつ前記酸性置換基を有しない有機化合物を上げることができ、ビニル基含有化合物、（メタ）アクリロイル基含有化合物等を上げることができる。

【0015】単量体cのビニル基含有化合物としての具体例は、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルピリジン等のヘテロ原子含有芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル化合物；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；ビニルピロリドン、ビニルラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物等を好適に示すことができ、また、単量体cの（メタ）アクリロイル基含有化合物としての具体例は、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリルアミド等の他、（メタ）アクリロニトリルを好適に示すことができる。

【0016】重合体（イ）のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、感度、耐熱性、現像性および解像性の維持の観点から、好ましくは1,500～300,000、より好ましくは3,000～100,000である。さらに重合体（イ）のポリスチレン換算重量平均分子量Mwとポリスチレン換算数平均分子量（以下、「Mn」という。）の比（以下、「Mw/Mn」という。）は、感度、耐熱性、現像性および解

像性の維持の観点から、好ましくは1～5、より好ましくは1.5～3.5である。また、前記の範囲内で単量体a、単量体bおよび単量体cの共重合割合の異なる重合体の混合物や、前記の範囲内でMwおよび/またはMw/Mnの異なる重合体の混合物を2種以上混合してなる混合重合体を、重合体（イ）として用いることができる。混合重合体を重合体（イ）として用いる場合でも、混合重合体の単量体a、単量体bおよび単量体cの共重合割合ならびにMwおよび/またはMw/Mnは前記の範囲内であることが好ましい。

【0017】感放射線性酸発生剤（ロ）

本発明で用いられる感放射線性酸発生剤（ロ）、即ち、放射線の照射により酸を発生する化合物としては、例えばオニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物およびキノンジアジド化合物を上げることができる。より具体的には以下の化合物を上げることができる。

【0018】ア）オニウム塩化合物

ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を上げることができる。好ましくは、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等である。特に好ましいものとして、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を上げることができる。

【0019】イ）ハロゲン含有化合物

ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物、ハロアルキル基含有炭化水素化合物等を上げることができる。好ましくは、フェニル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、ナフチル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等の（トリクロロメチル）-s-トリアジン誘導体や1,1-ビス（4-クロロフェニル）-2,2,2-トリクロロエタン等を上げることができる。

【0020】ウ）スルホン化合物

β -ケートスルホン、 β -スルホニルスルホンおよびそれらの α -ジアゾ化合物等を上げることができる。好ましくは、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン等を上げることができる。

【0021】エ）スルホネート化合物

アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート、イミドスルホネート等を挙げることができる。イミドスルホネート化合物として好ましい化合物は、例えばN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-

トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド等を挙げることができる。【0022】またイミドスルホネート化合物以外の、スルホネート化合物として好ましい化合物は、例えばベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げることができる。本発明の感放射線性樹脂組成物においては、特に好ましいスルホネート化合物として、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド等を挙げることができる。

【0023】オ) キノンジアジド化合物

ポリヒドロキシ化合物の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル化合物等を挙げることができ、好ましくは、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1, 2-キノンジアジドスルホニル基を有する化合物である。特に好ましいものとして、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基を有する化合物等を挙げることができる。

【0024】具体的には、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 5', 6-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアリールケトンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル; ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス

(2, 4-ジヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) プロパン等のビス [(ポリ) ヒドロキシフェニル] アルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル;

【0025】 4, 4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトラメチル-2'', 4, 4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-2'', 4, 4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 5, 5'-テトラメチル-2'', 2"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトラメチル-4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-(4' - [1-(4-ヒドロキシフェニル) -1-

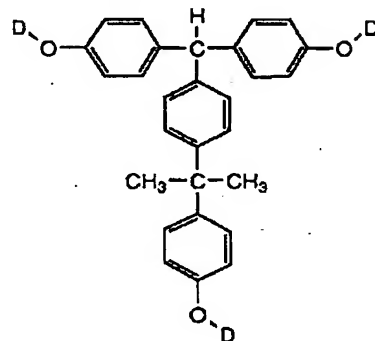
メチルエチル] フェニル) エタン等の (ポリ) ヒドロキシフェニルアルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル; 2, 4, 4'-トリメチル-2'', 4', 7-トリヒドロキシ-2-フェニルフラバン、2, 4, 4'-トリメチル-2'', 4', 5', 6, 7-ペンタヒドロキシ-2-フェニルフラバン等の (ポリ) ヒドロキシフェニルフラバンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルを例示することができる。

【0026】 特に好ましい例としては、下記構造式

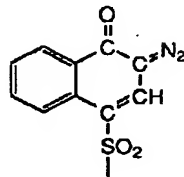
(3) で示される1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-(4' - [1-(4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル] フェニル) エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物を挙げることができる。

【0027】

【化3】



... (3)



... (4)

【0028】 (式 (3) 中、Dは式 (4) で示される置換基または水素原子を示す。) 式 (3) においてDが式 (4) で示される置換基である割合は、Dの平均75~95%、特に好ましくは平均80~90%である。

【0029】 これらの感放射線性酸発生剤 (口) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また感放射線性酸発生剤 (口) の使用量は、好ましくは重合体 (イ) 100重量部にあたり0.05~20重量部、さらに好ましくは、0.1~15重量部である。感放射線性酸発生剤 (口) の配合量が0.05重量部未満では、放射線照射により発生した酸触媒による化学変化を有効に起こすことが困難となる場合があり、一方20重量部を超えると、組成物を塗布する際に塗布ムラを生じたり、現像時にスカム等が発生する恐れがある。

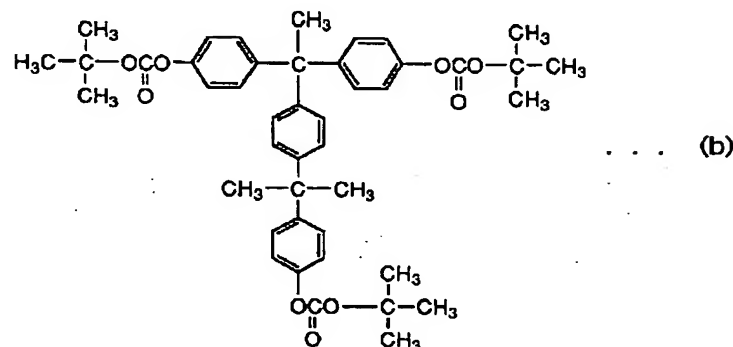
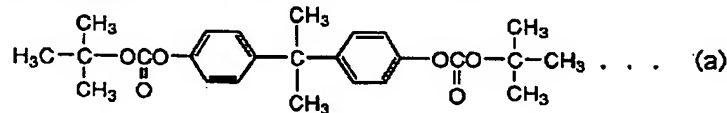
【0030】 本発明の感放射線性樹脂組成物において

は、必要に応じて以下に説明する溶解制御剤、酸拡散制御剤等を、さらに配合して使用することもできる。

溶解制御剤

溶解制御剤は、感放射線性樹脂組成物のアルカリ可溶性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解、例えば加水分解させることにより、感放射線性樹脂組成物のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失させる作用を有するかまたは感放射線性樹脂組成物のアルカリ溶解性を促進させる作用を有する化合物である。このような溶解制御剤としては、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を酸分解性基で置換した化合物等を挙げることができる。溶解制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、好ましい溶解制御剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の多価フェノール性化合物またはヒドロキシフ

- ・ エニル酢酸等のカルボン酸化合物の酸性官能基を酸分解性基で置換した化合物等を挙げることができる。具体的には、下記構造式 (a) または構造式 (b) で示される



【0032】また、高分子の溶解制御剤としては、酸分解性基含有樹脂を使用することができる。ここで酸分解性基とは、酸の存在下で分解しアルカリ可溶性を発現する置換基である。このような酸分解性基としては、例えば置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸分解性基等を挙げることができる。

【0033】前記置換メチル基としては、例えばメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、

(メチルチオ)フェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基等を挙げることができる。前記1-置換エチル基としては、例えば1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、 α -メチルフェナシル基等を挙げることができる。

【0034】前記1-分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。前記シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、エチ

ルジメチルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、

【0031】

【化4】

t-ブチルジメチルシリル基、ジ-t-ブチルメチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。前記ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、ジエチルメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、ジメチルイソプロピルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、ジ-t-ブチルメチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、ジメチルフェニルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

【0035】前記アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ペンチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。前記アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレルリル基、ピバロイル基、イソバレルリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル

基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0036】前記環式酸分解性基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、オキソシクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブプロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基、2-1, 3-ジオキソラニル基、2-1, 3-ジチオキソラニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジオキソラニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジチオキソラニル基等を挙げることができる。

【0037】これらの酸分解性基のうち、*t*-ブチル基、ベンジル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基およびトリメチルシリル基等が好ましい。

【0038】上記、酸分解性基含有樹脂は、例えばアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸分解性基を導入することによって、また、1種以上の酸分解性基を有する単量体の重合または共重合あるいは1種以上の酸分解性基を有する重縮合成分の重縮合または共重縮合によって製造することができる。なお、酸分解性基含有樹脂中における酸分解性基の導入率（酸分解性基含有樹脂中の酸性官能基と酸分解性基との合計数に対する酸分解性基の数の割合）は、好ましくは15～100%、さらに好ましくは15～80%、特に好ましくは15～60%である。また、酸分解性基含有樹脂のMwは、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。これらの酸分解性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における溶解制御剤の配合割合は、重合体（イ）100重量部当たり、100重量部以下が好ましい。溶解制御剤の配合量が、100重量部を超えると、組成物の製膜性、膜強度等が低下する傾向がある。溶解制御剤は、低分子化合物または高分子化合物（即ち、酸分解性基含有樹脂）それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

【0039】酸拡散制御剤

酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有するものである。酸拡散制御剤を使用することにより、パターン形状、特にパターン上層部の底の発生程度、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。

このような酸拡散制御剤としては、露光や加熱により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、その具体例としては、アンモニア、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ}、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジイル)等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸拡散制御剤の配合割合は、重合体（イ）100重量部当たり、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.005～5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、パターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

り、また10重量部を越えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0040】各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には必要に応じて、さらに界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することができる。前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物溶液の塗布性やストリーション、レジストの現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレートのほか、商品名で、KP341（信越化学工業製）、ポリフロノ、75、No95（共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF30.1、EF303、EF352（トーケムプロダクト）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（旭硝子製）等が挙げられる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0041】前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤（ロ）に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、本発明の組成物を用いて得られるレジストの感度を向上させる効果を有する。増感剤の好ましい具体例を挙げると、ケトン類、ベンゼン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全固形分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0042】また、染料あるいは顔料を配合することにより、放射線の照射時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、アゾ化合物、アミン化合物等のハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等が挙げられる。

【0043】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5～50重量%、好ましくは20～40重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって、組成物溶液として調製される。

【0044】前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテ

ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【0045】乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル等の乳酸エステル類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル（β-メトキシ酪酸メチル）、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピル

ピン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；
 【0046】トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。本発明における組成物溶液の溶剤使用量は、重合体（イ）および感放射線性酸発生剤（ロ）ならびに必要なに応じて使用される溶解抑制剤および／または添加物等の全固形分100重量部に対して、通常、20～3,000重量部、好ましくは50～3,000重量部、さらに好ましくは100～2,000重量部である。

【0047】本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、該組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えばシリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することによりレジスト被膜を形成し、所望のパターンを形成するように該レジスト被膜に放射線を照射する。その際に使用する放射線は、使用する感放射線性酸発生剤（ロ）の種類に応じて、i線等の紫外線；エキシマレーザ等の遠紫外線；シンクロトロン放射線等のX線；電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。また、放射線量等の放射線照射条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。また、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、作業雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。また本発明においては、レジスト被膜のみかけの感度を向上させるために、放射線の照射後に焼成を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

【0048】次いで、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ま

しくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤および界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0049】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例中、各種の特性は、次のようにして評価した。

MwおよびMw/Mn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000XL 1本）を用い、流量1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

最適放射線照射量

2.38重量%のテトラヒドロアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像後、水洗、乾燥して、シリコンウェハー上にレジストパターンを形成したときの、0.5μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の幅に形成する放射線照射量を、最適放射線照射量とした。

解像度

最適放射線照射量で放射線照射したときに解像されるレジストパターンの最小寸法を、解像度とした。

【0050】パターン形状

シリコンウェハー上に形成した線幅0.5μmの1L1Sの方形断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、 $0.85 \leq Lb/La \leq 1$ を満足し、基板付近のパターンのえぐれやパターン頭部のオーバーハングのないものをパターン形状が良好であるとし、これらの条件を満たさないものをパターン形状が不良であるとした。

プロセス安定性

シリコンウェハー上に形成したレジスト被膜に放射線照射したのち、直ちに放射線照射後焼成および現像を行ったレジストパターン、および放射線照射後2時間放置して放射線照射後焼成および現像を行ったレジストパターンについて、形状等を比較した。

【0051】合成例1

ビニルフェノール20g、t-ブチルアクリレート20gおよびスチレン8.5gをジオキサン50gに溶解し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル8.2gを加えて窒素ガスで30分間バブリングを行った後、バブリングを継続しながら60℃に加熱し7時間重合を行った。重合後、溶液を多量のヘキサン中に凝固させて重合

体を回収した。この重合体をアセトンに溶解した後、再度ヘキサン中に凝固を行う操作を数回繰り返して、未反応単量体を完全に除去し、一晚50℃、減圧下に重合体を乾燥した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、*t*-ブチルアクリレートおよびスチレンがほぼ2:2:1の割合で共重合したものであり、Mwは24,000、Mw/Mnは2.8であった。この重合体を重合体(I)とする。

【0052】合成例2

ビニルフェノール20gをイソプロペニルフェノール22gとした以外は、合成例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は45%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はイソプロペニルフェノール、*t*-ブチルアクリレートおよびスチレンがほぼ2:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは28,000、Mw/Mnは2.6であった。この重合体を重合体(II)とする。

【0053】合成例3

ビニルフェノール20g、*t*-ブチルメタクリレート15gおよびメタクリル酸メチル3gをジオキサン50gに溶解し、合成例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は60%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、*t*-ブチルメタクリレートおよびメタクリル酸メチルがほぼ5:3:1の割合で共重合したものであることが明らかとなり、Mwは22,000、Mw/Mnは2.7であった。この重合体を重合体(III)とする。

【0054】合成例4

メタクリル酸メチル3gをアクリロニトリル1.2gとした以外は、合成例3と同様にして重合体を合成した。得られた重合体はやや黄色味を帯びた白色で、収率は55%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、*t*-ブチルメタクリレートおよびアクリロニトリルがほぼ5:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは29,000、Mw/Mnは2.4であった。この重合体を重合体(IV)とする。

【0055】合成例5

イソプロペニルフェノール22g、*t*-ブチルアクリレート11g、 α -メチルスチレン2gおよびメチルビニルケトン1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル59g中に溶解し、ベンゾイルパーオキサイド2.5gを加えて窒素ガスで30分間バブリングを行った後、バブリングを継続しながら80℃に加熱し48時間重合を行った。重合後、溶液を多量のヘキサン中に凝固させて重合体を得た。この重合体をアセトンに溶解した後、再度ヘキサン中に凝固を行う操作を数回繰り返して、未反応単量体を完全に除去し、一晚50℃、減圧下で重合

体を乾燥した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はイソプロペニルフェノール、*t*-ブチルアクリレート、 α -メチルスチレンおよびメチルビニルケトンがほぼ13:7:2:1の割合で共重合したものであり、Mwは18,000、Mw/Mnは3.2であった。この重合体を重合体(V)とする。

【0056】合成例6

ビニルフェノール10g、イソプロペニルフェノール12g、*t*-ブチルメタクリレート10gおよびスチレン3gをトルエン50g中に溶解し、ベンゾイルパーオキサイド2.5gを加えて、合成例5と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、イソプロペニルフェノール、*t*-ブチルメタクリレートおよびスチレンがほぼ4:3:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは31,000、Mw/Mnは2.5であった。この重合体を重合体(VI)とする。

【0057】比較合成例1

ポリヒドロキシスチレン12gとトリエチルアミン5gをジオキサン50ml中に溶解した。この混合溶液を攪拌しながら、ジ-*t*-ブチルカーボネート4gを加え、6時間室温下で攪拌した後、蔭酸を加えてトリエチルアミンを中和した。この溶液を多量の水中に凝固し、数回純水で洗浄して、白色の重合体を得た。収率は85%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノールおよび*t*-ブトキシカルボニルオキシ-ビニルフェノールがほぼ7:3の割合で共重合したものであり、Mwは9,200、Mw/Mnは2.8であった。この重合体を重合体(VII)とする。

【0058】比較合成例2

ビニルフェノール24gおよび*t*-ブチルメタクリレート19gをジオキサン50g中に溶解し、実施例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は65%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノールおよび*t*-ブチルメタクリレートがほぼ7:3の割合で共重合したものであり、Mwは23,000、Mw/Mnは2.3であった。この重合体を重合体(VIII)とする。

【0059】実施例1~16および比較例1~2

重合体(I)、感放射線性酸発生剤(II)、並びに必要に応じて溶解抑制剤、酸拡散制御剤および溶剤を表1に示す割合で混合して均一溶液とした後、孔径0.2 μ mのメンブランフィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。上記レジスト溶液をシリコンウェハー上にスピンコーターで塗布した後、90℃で100秒間プレバークし、膜厚1.0 μ mのレジスト被膜を形成し、表2に示

した各種放射線を照射した後、90℃で120秒間、放射線照射後ベークを行った。次に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で1分間浸漬法により現像し水で30秒間洗浄した。結

果を表2に示した。

【0060】

【表1】

表1

	重合体		酸発生剤		溶解抑制剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例1	I	100	P1	3	--	--	--	--	EL	350
2	I	70	P2	3	D1	30	--	--	EL/EEP	200/100
3	II	100	P3	5	--	--	--	--	EL/BA	200/100
4	III	100	P1	3	--	--	--	--	PGMEA	300
5	IV	100	P2	3	--	--	--	--	MAK	300
6	V	100	P4	10	--	--	--	--	MMP	300
7	VI	80	P1	3	D2	20	--	--	EL/MMP	150/150
8	I	100	P5	5	--	--	--	--	EL	350
9	II	70	P6	3	D1	30	--	--	EL/EEP	200/100
10	II	100	P1/P5	3/2	--	--	--	--	PGMEA	300
11	III	100	P7	3	--	--	--	--	EL/BA	200/100
12	V	100	P5/P7	2/2	--	--	--	--	MMP	300
13	I	100	P1	3	--	--	C1	1.2	EL	350
14	II	100	P3	5	--	--	C3	2.0	EL/BA	200/100
15	I	100	P5	5	--	--	C4	2.0	EL	350
16	II	100	P1/P5	3/2	--	--	C2	1.2	PGMEA	300
比較例1	VII	100	P1	3	--	--	--	--	ECA	300
2	VIII	100	P2	3	--	--	--	--	PGMEA	300

【0061】

【表2】

表2

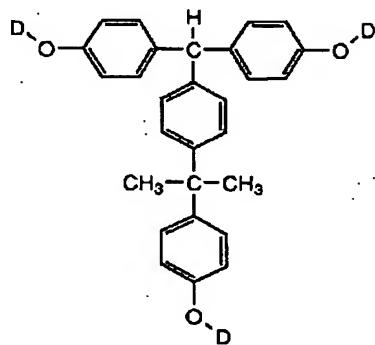
	照射放射線・光源	最適放射線照射量	解像度	パターン形状	プロセス安定性
実施例1	KrFエキシマレーザ- (248nm)	90 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
2	KrFエキシマレーザ- (248nm)	95 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
3	KrFエキシマレーザ- (248nm)	45 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
4	KrFエキシマレーザ- (248nm)	30 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
5	電子線 (ビーム径0.25 μm)	3 μC/cm ²	0.25 μm	良好	良好
6	i線 (365nm)	180 msec	0.35 μm	良好	良好
7	X線(ハ-ラ-ウALα) λ=0.347nm	100 mJ/cm ²	0.30 μm	良好	良好
8	電子線 (ビーム径0.25 μm)	3 μC/cm ²	0.25 μm	良好	良好
9	KrFエキシマレーザ- (248nm)	45 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
10	KrFエキシマレーザ- (248nm)	30 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
11	KrFエキシマレーザ- (248nm)	40 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
12	KrFエキシマレーザ- (248nm)	35 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
13	KrFエキシマレーザ- (248nm)	35 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
14	KrFエキシマレーザ- (248nm)	50 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
15	KrFエキシマレーザ- (248nm)	40 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
16	KrFエキシマレーザ- (248nm)	35 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
比較例1	KrFエキシマレーザ- (248nm)	20 mJ/cm ²	0.45 μm	不良 オーバーハング	不良 パターン形成せず
2	KrFエキシマレーザ- (248nm)	15 mJ/cm ²	0.30 μm	不良 パターン上部が細る	不良 パターン上部が細くなる

【0062】なお、表1における酸発生剤および溶剤の

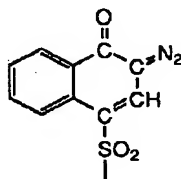
略号は下記のものと対応する。

感放射線性酸発生剤

- P 1 : トリフェニルスルホニウムトリフレート
 P 2 : ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート
 P 3 : ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル
 P 4 : 下記構造式 (3) で示される化合物 (式 (3) 中、Dは式 (4) で示される置換基または水素原子を示し、Dの平均85%が式 (4) で示される構造の置換基であり、Dの平均15%が水素原子である。)



... (3)



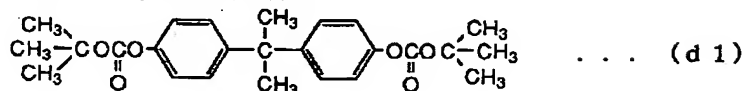
... (4)

【0064】溶解制御剤

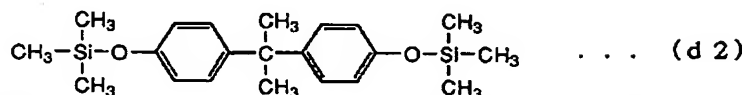
- D 1 : 下記構造式 (d 1) で示される化合物
 D 2 : 下記構造式 (d 2) で示される化合物

【0065】

【化6】



... (d 1)



... (d 2)

【0066】酸拡散制御剤

- C 1 : トリプロピルアミン
 C 2 : トリ-n-ブチルアミン
 C 3 : ジアミノジフェニルメタン
 C 4 : オクチルアミン

MAK : メチルアミルケトン

ECA : エチルセロソルブアセテート

【0068】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、体積収縮や剥離不良および接着不良がなく、高精度のパターン形成ができ、ドライエッチング耐性に優れている。さらに本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、各種の放射線に有効に感応して、リソグラフィプロセス安定性に優れるとともに、特に微細パターンの形成においてパターン形状が上部に細りのない、矩形のパターンが形成できる優れた利点を有する。さらにまた本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、特に、遠紫外線、X線

【0067】溶剤

- EL : 乳酸エチル
 EEP : 3-エトキシプロピオン酸エチル
 MMP : 3-メトキシプロピオン酸メチル
 PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 BA : 酢酸ブチル

あるいは電子線に対して、パターン形状、感度、コントラスト、現像性等に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-209868

(43)Date of publication of application : 11.08.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/028

H01L 21/027

(21)Application number : 06-270332

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1994

(72)Inventor : YAMACHIKA MIKIO
KOBAYASHI HIDEKAZU
OTA TOSHIYUKI
TSUJI AKIRA

(30)Priority

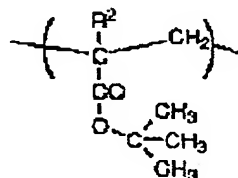
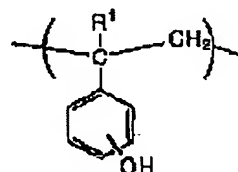
Priority number : 05339490 Priority date : 03.12.1993 Priority country : JP

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent shrinkage in volume, defective peeling and defective adhesion, to form a high precision pattern and to improve dry etching resistance by incorporating a specified polymer into a polymer which is made alkali-soluble in the presence of an acid.

CONSTITUTION: In a radiation sensitive resin compsn. contg. a polymer (a) which is made alkali-soluble in the presence of an acid and a radiation sensitive acid generating agent (b) which generates the acid when irradiated, a polymer consisting of two kinds of repeating units represented by formulae I, II and repeating units which reduce the solubility of the polymer to an alkali developer after irradiation is incorporated into the polymer (a). In the formulae I, II, each of R1 and R2 is H or methyl. The polymer (a) is produced by polymerizing monomers corresponding to the repeating units by radical polymn., thermal polymn. or other method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3116751

[Date of registration] 06.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

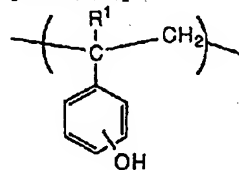
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

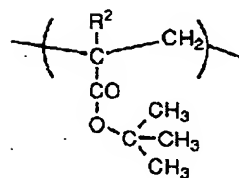
[Claim(s)]

[Claim 1] The radiation-sensitive resin constituent characterized by to contain the polymer which consists of two sorts to which polymer (**) is expressed with the following general formula (1) and a general formula (2) of repeating units, and a repeat unit which reduces the solubility of the polymer to the alkali developer after radiation irradiation in the radiation-sensitive resin constituent which comes to contain radiation-sensitive acid generator (**) which generates an acid by the exposure of the polymer (**) and the radiation used as alkali fusibility under existence of an acid.

[Formula 1]



. . . (1)



. . . (2)

In [general formula (1), R1 is a hydrogen atom or a methyl group, and R2 is a hydrogen atom or a methyl group in a general formula (2).]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a radiation-sensitive resin constituent. It is related with the radiation-sensitive resin constituent which can be used especially in more detail as a suitable resist for the micro-machining using the radiation like ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, or a charged-particle line.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit device, in order to obtain the higher degree of integration of an integrated circuit, in recent years, development of the lithography technique in which micro processing below subhalf micron order can be performed with sufficient repeatability is furthered. Although the positive resist using alkali fusibility resin, such as novolak resin, and a quinone diazide system sensitization agent as a typical resist currently conventionally used for the lithography process is mentioned, these resists are accompanied by big difficulty, in order to arrive at a limitation efficiently and to use it for micro processing below subhalf micron order. That is, in these negatives resist and positives resist, in the lithography process which uses ultraviolet rays, such as g line (wavelength of 436nm) of the mercury-vapor lamp mainly used from the former, and i line (wavelength of 365nm), when it becomes a detailed pattern 0.35 micrometers or less, there is a problem that sufficient theoretical depth of focus cannot be attained.

[0003] Then, on the occasion of detailed pattern formation, examination of the lithography process which uses the far ultraviolet rays, X-ray, or electron ray which can attain the broader depth of focus is advanced energetically. However, the conventional resist has various problems to far ultraviolet rays, an X-ray, or an electron ray in fields, such as a pattern configuration, sensibility, contrast, and development nature. That is, in the case of far ultraviolet rays, since the light absorption of a resist is too large, while a pattern configuration tends to turn into the so-called shape of an inverse tapered shape with the lower part [upper part / of a pattern] thin in negative resist and a positive resist also becomes taper-like, sensibility, contrast, etc. fall. Moreover, in the case of the high radiation of energy, generally, the fall of sensibility may become large further rather than the case of far ultraviolet rays, and the phenomenon in which solubility will fall [the place where solubility / especially as opposed to a developer / should go up essentially] conversely may arise by the exposure of a radiation in a positive resist rather than an X-ray and an electron ray.

[0004] On the other hand, the chemistry magnification mold resist containing a radiation-sensitive acid generator (namely, compound which generates an acid by the exposure of a radiation) is one of those which attract attention as a next-generation resist in recent years, and this resist has the advantage that the sensibility to various radiations is high, by the catalysis of the generated acid. To and the thing which shows the resist engine performance comparatively good as such a chemistry magnification mold resist For example, the thing using the resin which has t-butyl ester group and a t-butoxycarbonyl group (for example, refer to JP,2-27660,B), Although the thing (for example, refer to JP,3-44290,B) using the resin which has a silyl radical, the thing (for example, refer to JP,4-39665,A) using the resin containing an acrylic-acid component, etc. are known There is a problem of a proper in these chemistry magnification mold resists, respectively, and being variously accompanied by difficulty is pointed out to utilization. namely, by the system using the resin which has t-butyl ester group and a t-butoxycarbonyl group In order to emit gas components, such as isobutene gas and carbon dioxide gas, in connection with the chemical reaction by the catalysis of the generated acid, In the exposure section of a radiation, produce a volumetric shrinkage, and as a result, although distortion and the highly precise pattern formation to like are difficult and the system using the resin which has a silyl radical has good pattern formation ability, a pattern configuration Compared with other resists without a silyl radical, there is a difficulty that it is inferior to detachability from a substrate, and by the system using the resin containing an acrylic-acid component further The adhesive property of a resist and a silicon substrate is inadequate, and there is a problem that dry etching resistance is also low, compared with the resist using aromatic series system resin.

[0005] The resin which has both acrylic ester structure and phenol frame attracts attention in solution of these problems in recent years (JP,4-251259,A, a 5-181279 official report, 5-113667 official report). The resist using these resin has the advantage on which dry etching resistance is improved as compared with the resin which has only the repeat unit of an acrylic-acid system. However, in order that a carboxylic acid might generate in the exposure section, when the dissolution rate to a developer became high too much and the resist pattern was actually formed on the substrate, the pattern upper part became thin, and there was a fault that the pattern of the rectangle made into an ideal was not formed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention does not have a volumetric shrinkage, poor exfoliation, and an adhesive agent, can perform highly precise pattern formation, and is to offer a radiation-sensitive resin constituent with high dry etching resistance. While other purposes of this invention respond effective in

various kinds of radiations and are excellent in lithography process stability, a pattern configuration is to offer the radiation-sensitive resin constituent which was excellent as a resist which can form the pattern of the rectangle which is not with which it becomes thin in the upper part. The purpose of further others of this invention is to far ultraviolet rays, an X-ray, or an electron ray especially to offer the radiation-sensitive resin constituent excellent in a pattern configuration, sensibility, contrast, development nature, etc.

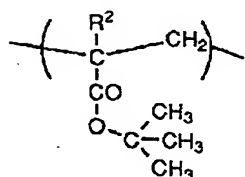
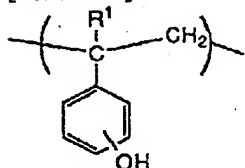
[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem is attained by the radiation-sensitive resin constituent characterized by to contain the polymer which consists of two sorts to which polymer (**) is expressed with the following general formula (1) and a general formula (2) of repeating units, and a repeat unit which reduces the solubility of the polymer to the alkali developer after radiation irradiation in the radiation-sensitive resin constituent which comes to contain radiation-sensitive acid generator (**) which generates an acid under existence of an acid by the exposure of the polymer (**) and the radiation used as alkali fusibility. Hereafter, although this invention is explained to a detail, thereby, the purpose, the configuration, and effectiveness of this invention will become clear.

[0008] polymer (**) -- polymer (**) is a polymer containing the repeating unit (henceforth "the repeat unit B") expressed with the repeating unit (henceforth "the repeat unit A") expressed with a general formula (1), and a general formula (2), and the repeat unit (henceforth "the repeat unit C") which reduces the solubility over the alkali developer of the radiation irradiation section.

[0009]

[Formula 2]



[0010] In [general formula (1), R1 is a hydrogen atom or a methyl group, and R2 is a hydrogen atom or a methyl group in a general formula (2).]

[0011] Any of a hydrogen atom and a methyl group are sufficient as R1 in a general formula (1), and R1 may have [R1] the repeat unit of a methyl group in coincidence with the repeat unit of a hydrogen atom. The suitable percentage of the repeat unit A is 20 - 70% still more preferably 5 to 75% to all the repeat units in polymer (b). An adhesive property with a substrate may deteriorate that the repeat unit A is less than 5%, peeling of a resist pattern may be produced, if 75% is exceeded on the other hand, the difference of the dissolution rate to the alkali developer of the radiation irradiation section and the non-irradiated section will become small, and it is in the inclination for resolution to fall.

[0012] Any of a hydrogen atom and a methyl group are sufficient as R2 in a general formula (2), and R2 may have [R2] the repeat unit of a methyl group in coincidence with the repeat unit of a hydrogen atom. The suitable percentage of the repeat unit B is 20 - 50% still more preferably 10 to 70% to all the repeat units in polymer (b). A dissolution rate [as opposed to / that the repeat unit B is less than 10% / the alkali developer of the radiation irradiation section] becomes low, and since the amounts of the benzene ring in polymer (b) run short if a pattern is no longer formed and 70% is exceeded on the other hand, it is in the inclination for dry etching resistance to fall.

[0013] Copolymerization of the repeat unit C is carried out for improvement in a pattern configuration and definition ability, and although the repeat unit A and the repeat unit B boil a suitable rate comparatively and they differ more, generally it is 1 - 30% still more preferably 0.5 to 50% to all the repeat units in polymer (b). Since the reduction effectiveness of a dissolution rate as opposed to [that the repeat unit C is less than 0.5%] the alkali developer of the radiation irradiation section runs short, it is in the inclination for the resist pattern upper part to become thin, and if 50% is exceeded on the other hand, a dissolution rate will become low too much, and it is in the inclination for the sensibility of a resist to fall.

[0014] Polymer (b) can be manufactured by carrying out the polymerization of the monomer corresponding to the repeat unit A, the repeat unit B, and each repeat unit C by the radical polymerization, thermal polymerization, etc. The monomer (henceforth "Monomer a") corresponding to the repeat unit A The monomer corresponding to [are a vinyl phenol or alpha-isopropenyl phenol and] the repeat unit B (it is hereafter called "Monomer b".) The monomer corresponding to [are acrylic-acid t-butyl or t-butyl methacrylate, and] the repeat unit C (it is hereafter called "Monomer c".) It is the monomer which does not have acid substituents, such as the soluble low monomer to an alkali developer, i.e., a sulfonic group, a carboxyl group, and a phenolic hydroxyl group. The organic compound which has Monomer a, Monomer b, and a copolymerizable carbon-carbon double bond as an example of such a monomer c, and does not have said acid substituent can be raised, and a vinyl group content compound, an acryloyl (meta) radical content compound, etc. can be mentioned.

[0015] The example as a vinyl group content compound of Monomer c Vinyl ester compounds [such as aromatic series vinyl compound; vinylpyridine /, such as hetero atom content aromatic series vinyl compound; vinyl acetate], such as styrene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, and chloro styrene; A methyl vinyl ketone, Vinyl ketone compounds, such as an ethyl vinyl ketone; The methyl vinyl ether, Vinyl ether compounds, such as ethyl vinyl ether; Vinyl pyrrolidone, Hetero atom content alicyclic vinyl compounds, such as a vinyl lactam, etc. can be shown suitably. Moreover, the example as an acryloyl (meta) radical content compound of Monomer c (Meta) The others and acrylonitrile (meta) which are a methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, acrylamide (meta), etc. can be shown suitably.

[0016] the polystyrene equivalent weight average molecular weight (henceforth "Mw") of polymer (**) — from a viewpoint of maintenance of sensibility, thermal resistance, development nature, and definition — desirable — 1,500-300,000 — it is 3,000-100,000 more preferably, further — the ratio (henceforth "Mw/Mn") of the polystyrene equivalent weight mean molecular weight Mw of polymer (**), and polystyrene conversion number average molecular weight (henceforth "Mn") — from a viewpoint of maintenance of sensibility, thermal resistance, development nature, and definition — desirable — 1-5 — it is 1.5-3.5 more preferably. Moreover, the mixed polymer which comes to mix the mixture of the polymer with which the copolymerization rates of Monomer a, Monomer b, and Monomer c differ within the limits of the above, and two or more sorts of mixture of the polymer with which Mw differs from Mw/Mn within the limits of the above can be used as polymer (b). Even when using a mixed polymer as polymer (b), as for the copolymerization rate and Mw, and/or Mw/Mn of Monomer a, Monomer b, and Monomer c of a mixed polymer, it is desirable that it is within the limits of the above.

[0017] As a compound which generates an acid by radiation-sensitive acid generator (b) used by radiation-sensitive acid generator (b) this invention, i.e., the exposure of a radiation, an onium salt compound, a halogen content compound, a sulfone compound, a sulfonate compound, and a quinone diazide compound can be mentioned, for example. The following compounds can more specifically be mentioned.

[0018] a) Onium salt compound iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, pyridinium salt, etc. can be mentioned. Preferably, they are diphenyliodonium triflate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, diphenyliodonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl (hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, etc. As a desirable thing, triphenylsulfonium triflate, diphenyliodonium hexafluoroantimonate, etc. can be mentioned especially.

[0019] b) A halogen content compound halo alkyl group content heterocycle-like compound, a halo alkyl group content hydrocarbon compound, etc. can be mentioned. Preferably, they are (TORIKURORO methyl)-s-triazine derivatives, such as phenyl-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, methoxyphenyl-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, and naphthyl-screw-(TORIKURORO methyl)-s-triazine, and 1 and 1-screw (4-chlorophenyl). - 2, 2, and 2-trichloroethane etc. can be mentioned.

[0020] c) A sulfone compound beta-keto sulfone, beta-sulfonyl sulfones, those alpha-diazo compounds, etc. can be mentioned. Preferably, a phenacyl phenyl sulfone, a mesityl phenacyl sulfone, bis(phenyl sulfonyl) methane, bis(phenyl sulfonyl) diazomethane, etc. can be mentioned.

[0021] d) A sulfonate compound alkyl sulfonate, a halo alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, imino sulfonate, imide sulfonate, etc. can be mentioned. A compound desirable as an imide sulfonate compound For example; N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phthalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-heptane -5, 6-oxy- 2, 3-dicarboxymide, N-(camphor nil sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor nil sulfonyloxy) phthalimide, N-(camphor nil sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(camphor nil sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(camphor nil sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(camphor nil sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(camphor nil sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-heptane -5, 6-oxy- 2, 3-dicarboxymide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-heptane -5, 6-oxy- 2, 3-dicarboxymide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) succinimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) naphthyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-heptane -5, 6-oxy- 2 and 3-dicarboxymide etc. can be mentioned.

[0022] Moreover, a compound desirable as sulfonate compounds other than an imide sulfonate compound can mention benzoin tosylate, pyrogallol tris triflate, pyrogallol methansulfonic acid triester, nitrobenzyl -9, 10-diethoxy anthracene-2-sulfonate, etc. In the radiation-sensitive resin constituent of this invention as a desirable sulfonate compound especially Pyrogallol methansulfonic acid triester, the N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, N-(camphor nil sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, N-(camphor nil sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, etc. can be mentioned.

[0023] e) 1 of a quinone diazide compound polyhydroxy compound, 2-quinone diazide sulfonate compound, etc. can be mentioned, and it is the compound which has 1, such as a 1, 2-benzoquinone diazido-4-sulfonyl group, 1, 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonyl group, 1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl group, 1, and 2-naphthoquinonediazide-6-sulfonyl group, and 2-quinone diazide sulfonyl group preferably. As a desirable thing, the compound which has a 1 and 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonyl group and 1, and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl group can be mentioned especially.

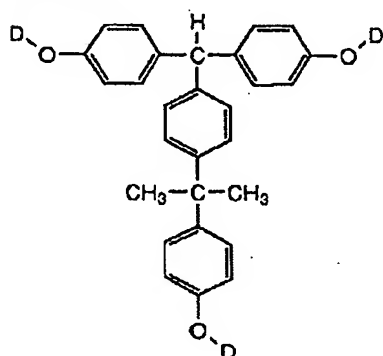
[0024] Specifically 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone, 2 and 4, 6-trihydroxy benzophenone, A 2, 3, 4, and 4'-tetrahydroxy benzophenone, 2, 2', 3, 4-tetrahydroxy benzophenone, The - methoxy -2, a 3 '3, 4, 4'-tetrahydroxy benzophenone, A - tetrahydroxy benzophenone, 2, 2', and 2, 2', 4, and 4 '3, 4, 4'-pentahydroxy benzophenone, 2, 2', 3 and 4, a 6 ' - pentahydroxy benzophenone, 2 and 3, 3', 4, 4', 5'-hexa hydroxy benzophenone, 1 of hydroxyphenyl (Pori) aryl ketones, such as 2, 3', 4, 4', 5', and 6-hexa hydroxy benzophenone, 2-quinone diazide sulfonate; Bis(4-hydroxyphenyl) methane, Bis(2, 4-dihydroxy phenyl) methane, bis(2, 3, 4-trihydroxy phenyl) methane, A 2 and 2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-bis(2, 4-dihydroxy phenyl) propane, 1 of bis[(Pori) hydroxyphenyl] alkanes, such as a 2 and 2-bis(2, 3, 4-trihydroxy phenyl) propane, 2-quinone diazide sulfonate;

[0025] A 4 and 4'-dihydroxy triphenylmethane color, 4, 4', a 4''-trihydroxy triphenylmethane color, A - tetramethyl-2'', and 2, 2', 5, and 5 '4, 4'-trihydroxy triphenylmethane color, A - tetramethyl-2'', and 3, 3', 5, and 5 '4, 4'-trihydroxy triphenylmethane color, 4, 4', 5, 5'-tetramethyl - 2, 2', a 2''-trihydroxy triphenylmethane color, 2, 2', 5, 5'-tetramethyl - 4, 4', a 4''-trihydroxy triphenylmethane color, 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, 1, and 1-bis (4-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl)-1- 1 of hydroxyphenyl (Pori) alkanes, such as ethane, 2-quinone diazide sulfonate; (4'-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl] phenyl) 2, 4, and 4-trimethyl -2', 4', a 7-trihydroxy-2-phenyl flavan, two -- four -- four - trimethyl one -two -- ' -- four -- ' -- five -- ' -- six -- seven - pentahydroxy - two - phenyl -- a flavan -- etc. -- hydroxyphenyl (Pori) -- a flavan -- one -- two - quinone diazide -- a sulfonate -- it can illustrate .

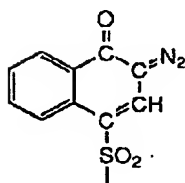
[0026] As a desirable example, a 1 of 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-(4'-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl] phenyl) ethane shown with following structure expression (3) and 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate compound can be mentioned especially.

[0027]

[Formula 3]



... (3)



... (4)

[0028] (D shows the substituent or hydrogen atom shown by the formula (4) among a formula (3).) the rate which is the substituent D is indicated to be by the formula (4) in a formula (3) -- an average of 75- of D -- it is an average of 80 - 90% especially preferably 95%.

[0029] These radiation-sensitive acid generator (b)s are independent, or can mix and use two or more sorts. Moreover, the amount of radiation-sensitive acid generator (b) used is 0.1 - 15 weight section preferably to 0.05 - 20 weight section and a pan in the polymer (b) 100 weight section. When it may become difficult to cause effectively the chemical change by the acid catalyst generated by radiation irradiation under in the 0.05 weight section and the loadings of radiation-sensitive acid generator (b) exceed 20 weight sections on the other hand, in case a constituent is applied, spreading nonuniformity is produced, or there is a possibility of generating Society for Cutting Up Men etc., at the time of development.

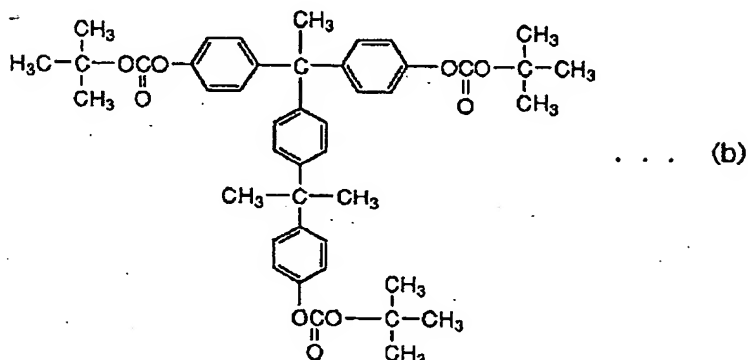
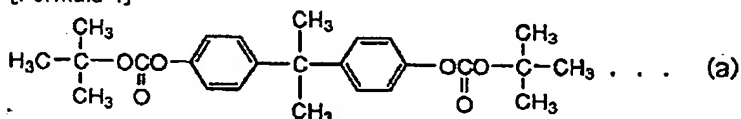
[0030] In the radiation-sensitive resin constituent of this invention, a dissolution control agent, an acid diffusion control agent, etc. which are explained below if needed can also be used, blending them further.

A dissolution control agent dissolution control agent is a compound which has the operation which it has [operation] the operation which falls or vanishes the alkali solubility control effectiveness of a radiation-sensitive resin constituent, or promotes the alkali solubility of a radiation-sensitive resin constituent by having the property which controls the alkali fusibility of a radiation-sensitive resin constituent, and making it decompose for example, hydrolyze under existence of an acid. As such a dissolution control agent, the compound which permuted acid functional groups, such as a phenolic hydroxyl group and a carboxyl group, with the acidolysis nature machine, for example can be mentioned. Although a low molecular weight compound or a high molecular compound is sufficient as a dissolution control agent, it can mention the compound which permuted the acid functional group of carboxylic-acid compounds, such as polyhydric-phenol nature compounds, such as bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S, or a hydroxyphenyl acetic acid, with the acidolysis nature machine as a desirable dissolution control agent. Specifically, the compound shown with the following structure expression (a) or a structure expression (b) can be

mentioned.

[0031]

[Formula 4]



[0032] Moreover, acidolysis nature machine content resin can be used as a dissolution control agent of a macromolecule. An acidolysis nature machine is a substituent which decomposes under existence of an acid and discovers alkali fusibility here. As such an acidolysis nature machine, a permutation methyl group, 1-permutation ethyl group, 1-branching alkyl group, a silyl radical, a gel mill radical, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, a ring type acidolysis nature machine, etc. can be mentioned, for example.

[0033] As said permutation methyl group, a methoxymethyl radical, a methyl thiomethyl radical, an ethoxy methyl group, an ethyl thiomethyl radical, a methoxyethoxymethyl radical, a benzyloxymethyl radical, a benzyl thiomethyl radical, a phenacyl radical, a BUROMO phenacyl radical, a methoxy phenacyl radical, a phenacyl (methylthio) radical, a cyclopropyl methyl radical, benzyl, a diphenyl methyl group, a triphenylmethyl radical, BUROMO benzyl, a nitrobenzyl radical, a methoxybenzyl radical, methylthio benzyl, an ethoxybenzyl radical, ethyl thio benzyl, a piperonyl radical, etc. can be mentioned, for example. As said 1-permutation ethyl group, for example 1-methoxy ethyl group, 1-methylthio ethyl group, 1 and 1-dimethoxy ethyl group, 1-ethoxyethyl radical, 1-ethyl thio ethyl group, 1 and 1-diethoxy ethyl group, 1-phenoxy ethyl group, 1-phenylthio ethyl group, 1 and 1-JIFENOKISHI ethyl group, 1-benzyloxy ethyl group, 1-benzyl thio ethyl group, 1-cyclo propylethyl radical, 1-phenylethyl radical, 1, and 1-diphenyl ethyl group, alpha-methyl phenacyl radical, etc. can be mentioned.

[0034] As said 1-branching alkyl group, isopropyl group, sec-butyl, t-butyl, 1, and 1-dimethyl propyl group, 1-methylbutyl radical, 1, and 1-dimethyl butyl etc. can be mentioned, for example. As said silyl radical, a trimethylsilyl radical, an ethyl dimethylsilyl radical, a diethyl methyl silyl radical, a triethyl silyl radical, a dimethyl isopropyl silyl radical, a methyl diisopropyl silyl radical, a triisopropyl silyl radical, t-butyl dimethylsilyl radical, a G t-butyl methyl silyl radical, a tree t-butylsilyl radical, a dimethylphenyl silyl radical, a methyl diphenyl silyl radical, a triphenyl silyl radical, etc. can be mentioned, for example. As said gel mill radical, a trimethyl gel mill radical, an ethyl dimethyl gel mill radical, a diethyl methyl gel mill radical, a triethyl gel mill radical, a dimethyl isopropyl gel mill radical, a methyl diisopropyl gel mill radical, a triisopropyl gel mill radical, t-buthyldimethyl gel mill radical, a G t-butyl methyl gel mill radical, a tree t-butyl gel mill radical, a dimethylphenyl gel mill radical, a methyl diphenyl gel mill radical, a triphenyl gel mill radical, etc. can be mentioned, for example.

[0035] As said alkoxy carbonyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an isopropoxycarbonyl radical, a t-butoxycarbonyl group, a t-pentyloxy carbonyl group, etc. can be mentioned, for example. As said acyl group, for example An acetyl group, a propionyl radical, a butyryl radical, A hepta-noil radical, a hexa noil radical, a valeryl radical, a pivaloyl radical, an iso valeryl radical, A RAURI roil radical, a myristoyl radical, a PAL MITOIRU radical, a stearoyl radical, An oxalyl radical, a malonyl radical, a succinyl radical, a glutaryl radical, a horse mackerel POIRU radical, A PIPEROIRU radical, a SUBEROIRU radical, an azelaoyl radical, a SEBAKOIRU radical, an acryloyl radical, a PUROPIO roil radical, a methacryloyl radical, a KUROTO noil radical, and me — an oil radical — A MAREOIRU radical, a FUMAROIRU radical, a MESAKO noil radical, a KANHO roil radical, benzoyl, A phthloyl radical, an iso phthloyl radical, a tele phthloyl radical, a naphthoyl radical, A toluoyl radical, a hydronalium ATOROPOIRU radical, an ATOROPOIRU radical, a cinnamoyl radical, a furoyl radical, a TENOIRU radical, a nicotinoyl group, an isonicotinoyl group, a tosyl group, a mesyl radical, etc. can be mentioned.

[0036] As said ring type acidolysis nature machine, for example A cyclo propyl group, a cyclopentyl group, A cyclohexyl radical, a cyclohexenyl group, an oxo-cyclohexenyl group, 4-methoxy cyclohexyl radical, a tetrahydrofuran group, a tetrahydrofuran radical, A tetrahydro thio pyranyl radical, tetrahydro thiofuran group, 3-BUROMO tetrahydropyran group, 4-methoxy tetrahydropyran group, 4-methoxy tetrahydro thio pyran group, 3-tetrahydrothiophene -1, 1-dioxide radical, 2-1, 3-dioxoranyl group, 2-1, a 3-dithio KISORANIRU radical, benzo-2-1, 3-dioxoranyl group, benzo-2-1, a 3-dithio KISORANIRU radical, etc. can be mentioned.

[0037] t-butyl, benzyl, a t-butoxycarbonyl group, a t-butoxy carbonylmethyl radical, a tetrahydropyran group, a tetrahydrofuran radical, a tetrahydro thio pyranyl radical, tetrahydro thiofuran group, a trimethylsilyl radical, etc. are desirable among these acidolysis nature machines.

[0038] The above and acidolysis nature machine content resin can be manufactured by the polycondensation or copolycondensation of a polycondensation component which has the polymerization of a monomer, copolymerization, or one or more sorts of acidolysis nature machines which have one or more sorts of acidolysis nature machines again by introducing one or more sorts of acidolysis nature machines for example, into alkali fusibility resin. In addition, the rate of installation of the acidolysis nature machine in acidolysis nature machine content resin (the number of the acidolysis nature machines to the total number of the acid functional group in acidolysis nature machine content resin and an acidolysis nature machine comparatively) is 15 - 60% especially preferably 15 to 80% still more preferably 15 to 100% preferably. Moreover, Mw(s) of acidolysis nature machine content resin are 3,000-100,000 preferably [it is desirable and] to 1,000-150,000, and a pan. These acidolysis nature machine content resin is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. Per polymer (b) 100 weight section and below the 100 weight sections of the blending ratio of coal of the dissolution control agent in this invention are desirable. When the loadings of a dissolution control agent exceed the 100 weight sections, there is an inclination for the film production nature of a constituent, film reinforcement, etc. to fall. About a low molecular weight compound or each high molecular compound (namely, acidolysis nature machine content resin), a dissolution control agent can be independent, can mix and use two or more sorts, and can also use together a low molecular weight compound and a high molecular compound.

[0039] An acid diffusion control agent acid diffusion control agent controls the diffusion phenomenon in the resist coat of the acid produced from the acid generator by exposure, and has the operation which controls the chemical reaction in an unexposed field which is not desirable. By using an acid diffusion control agent, a pattern configuration especially generating extent of the eaves of the management of a pattern, the dimension fidelity to a mask dimension, etc. are further improvable. As such an acid diffusion control agent, the nitrogen-containing organic compound from which basicity changes neither with exposure nor heating is desirable. As the example Ammonia, hexylamine, a heptyl amine, an octyl amine, a nonyl amine, A DESHIRU amine, dibutyl amine, dipentylamine, a dihexyl amine, Diheptylamine, a dioctyl amine, a dinonyl amine, a JIDESHIRU amine, A trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine, Tripentylamine, trihexyl amine, a triheptyl amine, trioctylamine, A TORINO nil amine, a tridecyl amine, an aniline, N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, A diphenylamine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, a hexamethylenediamine, A pyrrolidone, a piperidine, an imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Thiabendazole, a pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethylpyridine, 4-ethyl pyridine, a 1-methyl-4-phenyl pyridine, 2-(1-ethyl propyl) pyridine, nicotinamide, dibenzoyl thiamine, - diamino diphenylmethane, and 4 butanoic-acid L'vov Ramin, 4, and 4 '4, 4'-diamino diphenyl ether, A - diamino benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-diamino diphenylamine, A 2 and 2-bis(4-aminophenyl) propane, a 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, 3-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, Succinate dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object, Pori -- [[6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) imino-1,3,5-triazine -2 and 4-diyl] and {(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino} hexamethylene [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino one] -- A 2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic-acid screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERI diyl) etc. can be mentioned. These acid diffusion control agents are independent, or can mix and use two or more sorts. the loadings rate of the acid diffusion control agent in this invention -- per polymer (b) 100 weight section -- usually -- 0.001 - 10 weight section -- it is 0.005 - 5 weight section preferably. In this case, when there is a possibility that a pattern configuration and dimension fidelity may fall [the amount of the acid diffusion control agent used] depending on process conditions under in the 0.001 weight section and 10 weight sections are exceeded, there is an inclination for the development nature of the sensibility as a resist or the exposure section to fall.

[0040] Various additives, such as a surfactant and a sensitizer, can be further blended with the radiation-sensitive resin constituent of various additive this inventions if needed. Said surface active agent shows the operation which improves the spreading nature of a radiation-sensitive resin constituent solution, striae SHON, the development nature of a resist, etc. As such a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene oleyl ether, By the trade name besides polyoxyethylene octyl phenyl ether, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, a polyoxy-ethylene-glycol JIRAU rate, and polyoxyethylene glycol distearate KP341 (Shin-Etsu Chemical make), poly flow No.75, No95 (product made from the Kyoeisha fats-and-oils chemical industry), EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (TOKEMU products), The megger fucks F171, F172, and F173 (Dainippon Ink & Chemicals make), Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710, Sir chlorofluorocarbon S-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-106 (Asahi Glass make), etc. are mentioned. The loadings of a surfactant are usually below 2 weight sections per total-solids 100 weight section in a radiation-sensitive resin constituent.

[0041] Said sensitizer absorbs the energy of a radiation, transmits the energy to radiation-sensitive acid generator (b), shows the operation which makes the amount of generation of an acid increase by that cause, and has the effectiveness of raising the sensibility of the resist obtained using the constituent of this invention. When the desirable example of a sensitizer is given, there are ketones, benzens, acetophenones, benzophenones, naphthalene, a biacetyl, eosine, a rose bengal, pyrenes, anthracene, and phenothiazins. The loadings of a sensitizer are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections per total-solids 100 weight section in a radiation-sensitive resin constituent.

[0042] Moreover, an adhesive property with a substrate is improvable by blending a color or a pigment by being able to ease the effect of the halation at the time of the exposure of a radiation, and blending an adhesion assistant. Furthermore, as other additives, antihalation agents, such as an azo compound and an amine compound, a preservation stabilizer, a defoaming agent, a configuration amelioration agent, etc. are mentioned.

[0043] On the occasion of the use, as for the radiation-sensitive resin constituent of solvent this invention, solid content concentration is prepared as a constituent solution by filtering with the filter of about 0.2 micrometers of

apertures, after dissolving in a solvent five to 50% of the weight so that it may become 20 - 40 % of the weight preferably.

[0044] As a solvent used for preparation of said constituent solution For example, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as the ethylene glycol monopropyl ether and ethylene glycol monobutyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monopropyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate; Diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dipropyl ether, Diethylene-glycol dialkyl ether, such as diethylene-glycol dibutyl ether; Propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as the propylene glycol monobutyl ether; Propylene glycol wood ether, Propylene glycol diethylether, propylene glycol dipropyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, such as propylene glycol dibutyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monopropylether acetate, and propylene glycol monobutyl ether acetate;

[0045] Methyl lactate, ethyl lactate, lactic-acid n-propyl, lactic-acid isopropyl, n-butyl lactate, Lactate, such as lactic-acid isobutyl; Methyl formate, an ethyl formate, formic-acid n-propyl, Formic-acid isopropyl, formic-acid n-butyl, formic-acid isobutyl, formic-acid n-amyl, Isoamyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, isopropyl acetate, N-butyl acetate, isobutyl acetate, n-amyl acetate, isoamyl acetate, N hexyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, propionic-acid n-propyl, Propionic-acid isopropyl, propionic-acid n-butyl, propionic-acid isobutyl, Methyl butyrate, ethyl butylate, butanoic acid n-propyl, isopropyl butyrate, butanoic acid n-butyl, Aliphatic series carboxylate, such as butanoic acid isobutyl; Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, 3-methoxy-2-methyl methyl propionate (beta-methoxy methyl butyrate), 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, methoxy ethyl acetate, ethoxy ethyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, Other ester, such as 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, methyl pyruvate, and pyruvic-acid ethyl;

[0046] Amides, such as ketones; N-methyl formamides, such as aromatic hydrocarbon; methyl ethyl ketones, such as toluene and a xylene, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, and a cyclohexanone, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone; lactone, such as gamma-butyrolactone, can be mentioned. These solvents are independent, or they are used for them for two or more sorts, mixing, the total-solids 100 weight sections, such as a dissolution inhibitor with which the amount of the solvent used of the constituent solution in this invention is used polymer (b), radiation-sensitive acid generator (b), and if needed, and/or an additive, -- receiving -- usually -- the 20 - 3,000 weight section -- desirable -- the 50 - 3,000 weight section -- it is the 100 - 2,000 weight section still more preferably.

[0047] In case a resist pattern is formed from the radiation-sensitive resin constituent of this invention, a radiation is irradiated at this resist coat by applying this constituent solution on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, with means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, so that a resist coat may be formed and a desired pattern may be formed. According to the class of radiation-sensitive acid generator (b) to be used, charged-particle lines [such as an X-ray; electron ray,], such as far-ultraviolet-rays; synchrotron radiation lines [such as an ultraviolet-rays; excimer laser,], such as i line, are used for the radiation used in that case, choosing them suitably. Moreover, radiation irradiation conditions, such as a dose, are suitably selected according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of additive, etc. Moreover, since the effect of the basic impurity contained in an activity ambient atmosphere is prevented in case a resist pattern is formed using the radiation-sensitive resin constituent of this invention, a protective coat can also be prepared on a resist coat. Moreover, in this invention, in order to raise the sensibility over which only a resist coat is covered, calcinating after the exposure of a radiation is desirable. Although the heating condition changes according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of additive, etc., it is usually 50-150 degrees C preferably 30-200 degrees C.

[0048] Subsequently, a predetermined resist pattern is made to form by developing negatives with an alkali developer. As said alkali developer, for example A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, A sodium carbonate, a specific silicate, specific metasilicate, aqueous ammonia, Ethylamine, n propylamine, diethylamine, G n propylamine, Triethylamine, methyl diethylamine, dimethylethanolamine, Triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, A choline, a pyrrole, a piperidine, 1, 8-diazabicyclo-[5, 4, 0]-7-undecene, The alkaline water solution which usually dissolved alkaline compounds, such as 1 and 5-diazabicyclo-[4, 3, 0]-5-nonene, one to 10% of the weight so that it might become 2 - 5% of the weight of concentration preferably is used. Moreover, optimum dose addition of a water-soluble organic solvent and surfactants, such as a methanol and ethanol, can also be carried out at said developer. In addition, in using the developer which consists of an alkaline water solution in this way, generally water washes after development.

[0049]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given below and this invention is explained still more concretely, this invention is not restrained at all by these examples, unless the summary is exceeded. Various kinds of properties were evaluated as follows among the example.

It measured using Mw and the GPC column (G2000HXL 2 G3000HXL 1 ** [G4000XL 1]) by Mw/Mn TOSOH CORP. with the gel permeation chromatography which makes mono dispersion polystyrene a criterion on analysis conditions with a flow rate tetrahydrofuran [a part for /and the elution solvent tetrahydrofuran of 1.0ml], and a column temperature of 40 degrees C.

The tetrahydro ammonium hydroxide water solution of the 2.38 % of the weight of the amounts of optimal radiation irradiation was used, after development, it rinsed and dried and the amount of radiation irradiation which forms 0.5-micrometer Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) when forming a resist pattern on a silicon wafer in the width of face of 1 to 1 was made into the amount of optimal radiation irradiation.

The lower limit of the resist pattern resolved when radiation irradiation is carried out in the amount of resolution optimal radiation irradiation was made into resolution.

[0050] The dimension La of the lower side of the rectangle-like cross section with a line breadth of 0.5 micrometers of 1L1S and the dimension Lb of the surface which were formed on the pattern configuration silicon wafer were measured using the scanning electron microscope, $0.85 \leq Lb/La \leq 1$ was satisfied, the pattern configuration made good what can scoop out the pattern near a substrate and does not have the overhang of a ** pattern head, and the pattern configuration made poor what does not fulfill these conditions.

After carrying out radiation irradiation to the resist coat formed on the process stability silicon wafer, the configuration etc. was compared about the resist pattern which performed baking after radiation irradiation, and development immediately, and the resist pattern which left it after radiation irradiation for 2 hours, and performed baking after radiation irradiation, and development.

[0051] After dissolving synthetic example 1 vinyl phenol 20g, t-butyl acrylate 20g, and styrene 8.5g in dioxane 50g, adding 2 and 2'-azobisisobutyronitril 8.2g and nitrogen gas's performing bubbling for 30 minutes, continuing bubbling, it heated at 60 degrees C and the polymerization was performed for 7 hours. After the polymerization, the solution was made to solidify in a lot of hexanes, and polymers were collected. After dissolving this polymer in an acetone, the actuation which solidifies in a hexane again was repeated several times, the unreacted monomer was removed completely, and the polymer was dried under 50 degrees C and reduced pressure overnight. The obtained polymer was white and yield was 55%. As a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, a vinyl phenol, t-butyl acrylate, and styrene copolymerized the presentation of a polymer at about 2:2:1 rate, Mw was 24,000 and Mw/Mn was 2.8. Let this polymer be a polymer (I).

[0052] The polymer was compounded like the synthetic example 1 except having set synthetic example 2 vinyl phenol 20g to isopropenyl phenol 22g. The obtained polymer was white and yield was 45%. As a result of 1 H-NMR and 13C-NMR analysis, an isopropenyl phenol, t-butyl acrylate, and styrene copolymerized the presentation of a polymer at about 2:3:1 rate, Mw was 28,000 and Mw/Mn was 2.6. Let this polymer be a polymer (II).

[0053] Synthetic example 3 vinyl phenol 20g, t-butyl methacrylate 15g, and 3g of methyl methacrylates were dissolved in dioxane 50g, and the polymer was compounded like the synthetic example 1. The obtained polymer was white and yield was 60%. The presentation of a polymer became clear [that a vinyl phenol, t-butyl methacrylate, and a methyl methacrylate copolymerize at about 5:3:1 rate] as a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, Mw was 22,000 and Mw/Mn was 2.7. Let this polymer be a polymer (III).

[0054] The polymer was compounded like the synthetic example 3 except having set 3g of synthetic example 4 methyl methacrylates to acrylonitrile 1.2g. The obtained polymer was the white which wore the yellow taste a little, and yield was 55%. As a result of 1 H-NMR and 13C-NMR analysis, a vinyl phenol, t-butyl methacrylate, and acrylonitrile copolymerized the presentation of a polymer at about 5:3:1 rate, Mw was 29,000 and Mw/Mn was 2.4. Let this polymer be a polymer (IV).

[0055] After dissolving synthetic example 5 isopropenyl phenol 22g, t-butyl acrylate 11g, 2g [of alpha methyl styrene], and methyl-vinyl-ketone 1g into propylene-glycol-monomethyl-ether 59g, adding benzoyl peroxide 2.5g and nitrogen gas's performing bubbling for 30 minutes, continuing bubbling, it heated at 80 degrees C and the polymerization was performed for 48 hours. After the polymerization, the solution was made to solidify in a lot of hexanes, and the polymer was obtained. After dissolving this polymer in an acetone, the actuation which solidifies in a hexane again was repeated several times, the unreacted monomer was removed completely, and the polymer was dried under 50 degrees C and reduced pressure overnight. The obtained polymer was white and yield was 55%. As a result of 1 H-NMR and 13C-NMR analysis, an isopropenyl phenol, t-butyl acrylate, alpha methyl styrene, and a methyl vinyl ketone copolymerized the presentation of a polymer at about 13:7:2:1 rate, Mw was 18,000 and Mw/Mn was 3.2. Let this polymer be a polymer (V).

[0056] Synthetic example 6 vinyl phenol 10g, isopropenyl phenol 12g, t-butyl methacrylate 10g, and styrene 3g were dissolved into toluene 50g, benzoyl peroxide 2.5g was added, and the polymer was compounded like the synthetic example 5. The obtained polymer was white and yield was 55%. As a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, a vinyl phenol, an isopropenyl phenol, t-butyl methacrylate, and styrene copolymerized the presentation of a polymer at about 4:3:3:1 rate, Mw was 31,000 and Mw/Mn was 2.5. Let this polymer be a polymer (VI).

[0057] example of comparison composition 1 polyhydroxy styrene 12g, and triethylamine 5g — dioxane 50ml — it dissolved in inside. Oxalic acid was added and triethylamine was neutralized, after adding G t-butyl carbonate 4g and stirring under a 6-hour room temperature, stirring this mixed solution. This solution was solidified to underwater [a lot of], pure water washed several times, and the white polymer was obtained. Yield was 85%. As a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, the vinyl phenol and the t-butoxycarbonyloxy-vinyl phenol copolymerized the presentation of a polymer at about 7:3 rate, Mw was 9,200 and Mw/Mn was 2.8. Let this polymer be a polymer (VII).

[0058] Example of comparison composition 2 vinyl phenol 24g and t-butyl methacrylate 19g were dissolved into dioxane 50g, and the polymer was compounded like the example 1. The obtained polymer was white and yield was 65%. As a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, a vinyl phenol and t-butyl methacrylate copolymerized the presentation of a polymer at about 7:3 rate, Mw was 23,000 and Mw/Mn was 2.3. Let this polymer be a polymer (VIII).

[0059] After mixing at a rate which shows a dissolution inhibitor, an acid diffusion control agent, and a solvent in Table 1 at examples 1-16 and the example 1 of a comparison - double coalesce (b), radiation-sensitive acid generator (b), and a list if needed and considering as a homogeneity solution, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the resist solution was prepared. After applying the above-mentioned resist solution by the spin coater on a silicon wafer, prebake was carried out for 100 seconds at 90 degrees C, the resist coat of 1.0 micrometers of thickness was formed, and after irradiating the various radiations shown in Table 2, after [radiation irradiation] BEKU was performed for 120 seconds at 90 degrees C. Next, negatives were developed by dip coating for 1 minute at 23 degrees C using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and it washed for 30 seconds with water. The result was shown in Table 2.

[0060]

[Table 1]

表1

	重合体		酸発生剤		溶解抑制剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例1	I	100	P1	3	--	--	--	--	EL	350
2	I	70	P2	3	D1	30	--	--	EL/EEP	200/100
3	II	100	P3	5	--	--	--	--	EL/BA	200/100
4	III	100	P1	3	--	--	--	--	PGMEA	300
5	IV	100	P2	3	--	--	--	--	MAK	300
6	V	100	P4	10	--	--	--	--	MMP	300
7	VI	80	P1	3	D2	20	--	--	EL/MMP	150/150
8	I	100	P5	5	--	--	--	--	EL	350
9	II	70	P6	3	D1	30	--	--	EL/EEP	200/100
10	II	100	P1/P5	3/2	--	--	--	--	PGMEA	300
11	III	100	P7	3	--	--	--	--	EL/BA	200/100
12	V	100	P5/P7	2/2	--	--	--	--	MMP	300
13	I	100	P1	3	--	--	C1	1.2	EL	350
14	II	100	P3	5	--	--	C3	2.0	EL/BA	200/100
15	I	100	P5	5	--	--	C4	2.0	EL	350
16	II	100	P1/P5	3/2	--	--	C2	1.2	PGMEA	300
比較例1	VII	100	P1	3	--	--	--	--	ECA	300
2	VIII	100	P2	3	--	--	--	--	PGMEA	300

[0061]

[Table 2]

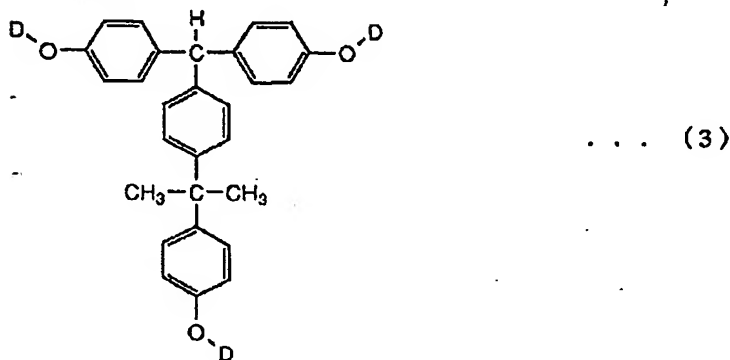
表2

	照射放射線 光源	最適放射線照射量	解像度	パターン形状	プロセス安定性
実施例1	KrFエキシマレーザ (248nm)	30 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
2	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
3	KrFエキシマレーザ (248nm)	45 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
4	KrFエキシマレーザ (248nm)	30 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
5	電子線 (ビーム径0.25 μm)	3 μC/cm ²	0.25 μm	良好	良好
6	i 線 (365nm)	180 msec	0.35 μm	良好	良好
7	X線(ハッパシウムα) λ=0.347nm	100 mJ/cm ²	0.30 μm	良好	良好
8	電子線 (ビーム径0.25 μm)	3 μC/cm ²	0.25 μm	良好	良好
9	KrFエキシマレーザ (248nm)	45 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
10	KrFエキシマレーザ (248nm)	30 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
11	KrFエキシマレーザ (248nm)	40 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
12	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
13	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
14	KrFエキシマレーザ (248nm)	50 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
15	KrFエキシマレーザ (248nm)	40 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
16	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
比較例1	KrFエキシマレーザ (248nm)	20 mJ/cm ²	0.45 μm	不良 オーバーハング	不良 パターン形成せず
2	KrFエキシマレーザ (248nm)	15 mJ/cm ²	0.30 μm	不良 パターン上部が細る	不良 パターン上部が細くなる

[0062] In addition, the cable address of the acid generator in Table 1 and a solvent corresponds with the following. radiation-sensitive acid-generator P1 pyrogallol methansulfonic-acid triester P4 : Compound shown by following structure-expression (3) : Triphenylsulfonium triflate P2 : Diphenyliodonium hexafluoroantimonate P3 : (among a formula (3), D is the substituent of the structure by which the substituent or hydrogen atom shown by the formula (4) is shown, and an average of 85% of D is shown by the formula (4), and an average of 15% of D is a hydrogen atom.)

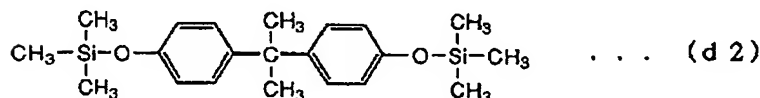
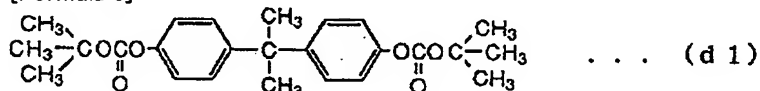
P5 : The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2, 1]-hept-5-en -2, 3-dicarboximide P6 : N-(camphor nil sulfonyloxy) naphthyl imide P7 : N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide [0063]

[Formula 5]



[0064] Dissolution control agent D1 : Compound D2 shown with the following structure expression (d1) : Compound shown with the following structure expression (d2) [0065]

[Formula 6]



[0066] Acid diffusion control agent C1 : Tripropylamine C2 : Tri n butylamine C3 : Diamino diphenylmethane C4 : Octyl amine [0067] Solvent EL : Ethyl lactate EEP : 3-ethoxy ethyl propionate MMP : 3-methoxy methyl-propionate PGMEA : Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate BA : Butyl acetate MAK : Methyl amyl ketone ECA : Ethylcellosolve acetate [0068]

[Effect of the Invention] The positive type radiation-sensitive resin constituent of this invention does not have a volumetric shrinkage, poor exfoliation, and an adhesive agent, can perform highly precise pattern formation, and is excellent in dry etching resistance. Furthermore, the positive type radiation-sensitive resin constituent of this invention has the outstanding advantage which can form the rectangular pattern with which a pattern configuration becomes thin in the upper part especially in formation of a detailed pattern, and which is not while it responds effective in various kinds of radiations and is excellent in lithography process stability. The positive type radiation-sensitive resin constituent of this invention is excellent in a pattern configuration, sensibility, contrast, development nature, etc. to far ultraviolet rays, an X-ray, or an electron ray especially further again.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 2nd partition of the 6th section
 [Publication date] January 26, Heisei 13 (2001. 1.26)

[Publication No.] JP,7-209868,A
 [Date of Publication] August 11, Heisei 7 (1995. 8.11)
 [Annual volume number] Open patent official report 7-2099
 [Application number] Japanese Patent Application No. 6-270332
 [The 7th edition of International Patent Classification]

G03F 7/039 501
 7/004 501
 503
 7/028
 H01L 21/027

[FI]

G03F 7/039 501
 7/004 501
 503
 7/028
 H01L 21/30 502 R

[Procedure revision]
 [Filing Date] August 11, Heisei 11 (1999. 8.11)
 [Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] Claim
 [Method of Amendment] Modification
 [Proposed Amendment]
 [Claim(s)]

[Claim 1] The radiation-sensitive resin constituent characterized by the following Two sorts to which polymer (**) is expressed with the following general formula (1) and a general formula (2) in the radiation-sensitive resin constituent which comes to contain radiation-sensitive acid generator (**) which generates an acid by the exposure of the polymer (**) and the radiation used as alkali fusibility under existence of an acid, respectively of repeat units A and B, and the repeat unit C which reduces the solubility of the polymer to the alkali developer after radiation irradiation The unit corresponding to at least one sort of monomers as which the repeat unit C is chosen from the group of styrene, alpha methyl styrene, a methyl vinyl ketone, and (meta) acrylonitrile

[Formula 1] In [general formula (1), R1 is a hydrogen atom or a methyl group, and R2 is a hydrogen atom or a methyl group in a general formula (2).]

[Claim 2] The radiation-sensitive resin constituent according to claim 1 whose repeat unit C is a unit corresponding to styrene.

[Claim 3] The radiation-sensitive resin constituent according to claim 1 or 2 whose polystyrene equivalent weight average molecular weight of polymer (b) is 3,000-100,000.

[Claim 4] The radiation-sensitive resin constituent according to claim 1 to 3 whose ratios of the polystyrene equivalent weight mean molecular weight of polymer (b) and polystyrene conversion number average molecular weight are 1-5.

[Procedure amendment 2]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] 0007
 [Method of Amendment] Modification
 [Proposed Amendment]
 [0007]

[Means for Solving the Problem] In the radiation-sensitive resin constituent with which the above-mentioned technical problem comes to contain radiation-sensitive acid generator (b) which generates an acid by the exposure of the polymer (b) and the radiation used as alkali fusibility under existence of an acid Polymer (**) contains two

sorts of repeat units A and B expressed with the following general formula (1) and a general formula (2), respectively, and the repeat unit C which reduces the solubility of the polymer to the alkali developer after radiation irradiation. The repeat unit C is attained by the radiation-sensitive resin constituent characterized by being a unit corresponding to at least one sort of monomers chosen from the group of styrene, alpha methyl styrene, a methyl vinyl ketone, and (meta) acrylonitrile. Hereafter, although this invention is explained to a detail, thereby, the purpose, the configuration, and effectiveness of this invention will become clear.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0014

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0014] Polymer (b) can be manufactured by carrying out the polymerization of the monomer corresponding to the repeat unit A, the repeat unit B, and each repeat unit C by the radical polymerization, thermal polymerization, etc. The monomer (henceforth "Monomer a") corresponding to the repeat unit A The monomer corresponding to [are a vinyl phenol or an isopropenyl phenol and] the repeat unit B (it is hereafter called "Monomer b".) The monomer corresponding to [are acrylic-acid t-butyl or t-butyl methacrylate, and] the repeat unit C (it is hereafter called "Monomer c".) It is the monomer which does not have acid substituents, such as the soluble low monomer to an alkali developer, i.e., a sulfonic group, a carboxyl group, and a phenolic hydroxyl group. The organic compound which has Monomer a, Monomer b, and a copolymerizable carbon-carbon double bond as an example of such a monomer c, and does not have said acid substituent can be mentioned, and a vinyl group content compound, an acryloyl (meta) radical content compound, etc. can be mentioned.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0029

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0029] These radiation-sensitive acid generator (b)s are independent, or can mix and use two or more sorts. Moreover, the loadings of radiation-sensitive acid generator (b) are 0.1 - 15 weight section preferably [it is desirable and] to 0.05 - 20 weight section and a pan per polymer (b) 100 weight section. When it may become difficult to cause effectively the chemical change by the acid catalyst generated by the exposure of a radiation under in the 0.05 weight section and the loadings of radiation-sensitive acid generator (b) exceed 20 weight sections on the other hand, in case a constituent is applied, spreading nonuniformity is produced, or there is a possibility of generating Society for Cutting Up Men etc., at the time of development.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0039

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0039] Acid diffusion control agent

An acid diffusion control agent controls the diffusion phenomenon in the resist coat of the acid produced from radiation-sensitive acid generator (b) by the exposure of a radiation, and has the operation which controls the chemical reaction in a non-irradiating field which is not desirable. By using an acid diffusion control agent, a pattern configuration especially generating extent of the eaves of the management of a pattern, the dimension fidelity to a mask dimension, etc. are further improvable. As such an acid diffusion control agent, the nitrogen-containing organic compound from which basicity does not change with exposures or heating of a radiation is desirable. As the example Ammonia, hexylamine, a heptyl amine, an octyl amine, a nonyl amine, A DESHIRU amine, dibutyl amine, dipentylamine, a dihexyl amine, Diheptylamine, a dioctyl amine, a dinonyl amine, a JIDESHIRU amine, A trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine, Tripentylamine, trihexyl amine, a triheptyl amine, trioctylamine, A TORINO nil amine, a tridecyl amine, an aniline, N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, A diphenylamine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, a hexamethylenediamine, A pyrrolidone, a piperidine, an imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, thiabendazole, a pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethylpyridine, 4-ethyl pyridine, A 1-methyl-4-phenyl pyridine, 2-(1-ethyl propyl) pyridine, Nicotinamide, dibenzoyl thiamine, 4 butanoic-acid L'vov Ramin, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, A - diamino diphenyl ether, and 4 and 4' 4, 4'-diamino benzophenone, A 4 and 4'-diamino diphenylamine, 2, and 2-bis(4-aminophenyl) propane, A 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, 3-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, Succinate dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object, Pori [(6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) imino-1,3,5-triazine -2, 4-diyl), and ((2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino) hexamethylene ((2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino one)] A 2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic-acid screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERI diyl) etc. can be mentioned. These acid diffusion control agents are independent, or can mix and use two or more sorts. the loadings of the acid diffusion control agent in this invention -- per polymer (b) 100 weight section -- usually -- 0.001 - 10 weight section -- it is 0.005 - 5 weight section preferably. When there is a possibility that a pattern configuration and dimension fidelity may fall [the loadings of an acid diffusion control agent] depending on process conditions under in the 0.001 weight section and 10 weight sections are exceeded on the other hand, there is an inclination for the development nature of the sensibility as a resist or the exposure section to fall.

[Procedure amendment 6]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0046

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0046] Amides, such as ketones; N-methyl formamides, such as aromatic hydrocarbon; methyl ethyl ketones, such as toluene and a xylene, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, and a cyclohexanone, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone; lactone, such as gamma-butyrolactone, can be mentioned. These solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. per total-solids 100 weight sections, such as a dissolution control agent, an acid diffusion control agent, an additive, etc. with which the amount of the solvent used of the constituent solution in this invention is used polymer (b), radiation-sensitive acid generator (b), and if needed, -- usually -- the 20 - 3,000 weight section -- desirable -- the 50 - 3,000 weight section -- it is the 100 - 2,000 weight section still more preferably.

[Procedure amendment 7]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0051

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0051] The synthetic example 1

After dissolving vinyl phenol 20g, acrylic-acid t-butyl 20g, and styrene 8.5g into dioxane 50g, adding 2 and 2'-azobisisobutyronitril 8.2g and nitrogen gas's performing bubbling for 30 minutes, continuing bubbling, it heated at 60 degrees C and the polymerization was performed for 7 hours. After the polymerization, the solution was made to solidify in a lot of hexanes, and polymers were collected. After dissolving this polymer in an acetone, the actuation which solidifies in a hexane again was repeated several times, the unreacted monomer was removed completely, and the polymer was dried under 50 degrees C and reduced pressure overnight. The obtained polymer was white and yield was 55%. As a result of 1 H-NMR and 13C-NMR analysis, vinyl phenol and acrylic-acid t-butyl and styrene copolymerized the presentation of a polymer at about 2:2:1 rate, Mw was 24,000, and Mw/Mn was 2.8. It is a polymer about this polymer. It is referred to as (I).

[Procedure amendment 8]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0052

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0052] The polymer was compounded like the synthetic example 1 except having set vinyl phenol 20g to isopropenyl phenol 22g. The obtained polymer was white and yield was 45%. As a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, isopropenyl phenol and acrylic-acid t-butyl and styrene copolymerized the presentation of a polymer at about 2:3:1 rate, Mw was 28,000 and Mw/Mn was 2.6. It is a polymer about this polymer. It is referred to as (II).

[Procedure amendment 9]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0053

[Method of Amendment] Deletion

[Procedure amendment 10]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0054

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0054] The synthetic example 3

Vinyl phenol 20g, 15g [of t-butyl methacrylate], and acrylonitrile 1.2g was dissolved into dioxane 50g, and the polymer was compounded like the synthetic example 1. The obtained polymer was the white which wore the yellow taste a little, and yield was 55%. As a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, a vinyl phenol, t-butyl methacrylate, and acrylonitrile copolymerized the presentation of a polymer at about 5:3:1 rate, Mw was 29,000 and Mw/Mn was 2.4. It is a polymer about this polymer. (III) It carries out.

[Procedure amendment 11]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0055

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0055] The synthetic example 4

After dissolving isopropenyl phenol 22g, acrylic-acid t-butyl 11g, 2g [of alpha methyl styrene], and methyl-vinyl-ketone 1g into propylene-glycol-monomethyl-ether 59g, adding benzoyl peroxide 2.5g and nitrogen gas's performing bubbling for 30 minutes, continuing bubbling, it heated at 80 degrees C and the polymerization was performed for 48 hours. After the polymerization, the solution was made to solidify in a lot of hexanes, and polymers were collected. After dissolving this polymer in an acetone, the actuation which solidifies in a hexane again was repeated several times, the unreacted monomer was removed completely, and the polymer was dried under 50 degrees C and reduced pressure overnight. The obtained polymer was white and yield was 55%. As a result of 1 H-NMR and 13 C-NMR analysis, an isopropenyl phenol, acrylic-acid t-butyl, alpha methyl styrene, and a methyl vinyl ketone copolymerized the presentation of a polymer at about 13:7:2:1 rate, Mw was 18,000 and Mw/Mn was 3.2. Let this polymer be a polymer (IV).

[Procedure amendment 12]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0056

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0056] The synthetic example 5

Vinyl phenol 10g, isopropenyl phenol 12g, 10g [of t-butyl methacrylate], and styrene 3g was dissolved into toluene 50g, benzoyl peroxide 2.5g was added, and the polymer was compounded like the synthetic example 4. The obtained polymer was white and yield was 55%. As a result of ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis, a vinyl phenol, an isopropenyl phenol, t-butyl methacrylate, and styrene copolymerized the presentation of a polymer at about 4:3:3:1 rate, Mw was 31,000 and Mw/Mn was 2.5. Let this polymer be a polymer (V).

[Procedure amendment 13]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0057

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0057] The example 1 of comparison composition

polyhydroxy styrene 12g and triethylamine 5g — dioxane 50ml — it dissolved in inside. Oxalic acid was added and triethylamine was neutralized, after adding G t-butyl carbonate 4g and stirring under a 6-hour room temperature, stirring this solution. This solution was solidified to underwater [a lot of], pure water washed several times, and the white polymer was obtained. Yield was 85%. As a result of ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis, the vinyl phenol and the t-butoxycarbonyloxy-vinyl phenol copolymerized the presentation of a polymer at about 7:3 rate, Mw was 9,200 and Mw/Mn was 2.8. Let this polymer be a polymer (VI).

[Procedure amendment 14]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0058

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0058] The example 2 of comparison composition

Vinyl phenol 24g and 19g of t-butyl methacrylate were dissolved into dioxane 50g, and the polymer was compounded like the synthetic example 1. The obtained polymer was white and yield was 65%. As a result of ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis, a vinyl phenol and t-butyl methacrylate copolymerized the presentation of a polymer at about 7:3 rate, Mw was 23,000 and Mw/Mn was 2.3. Let this polymer be a polymer (VII).

[Procedure amendment 15]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0059

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0059] Examples 1-14 and the examples 1-2 of a comparison

After mixing at a rate which shows a dissolution control agent, an acid diffusion control agent, and a solvent in Table 1 (the section is based on weight.) at polymer (I) - (VII), and radiation-sensitive acid generator (**) and a list if needed and considering as a homogeneity solution, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the resist solution was prepared. After applying the above-mentioned resist solution by the spin coater on a silicone wafer, prebake was carried out for 100 seconds at 90 degrees C, the resist coat of 1.0 micrometers of thickness was formed, and after irradiating the various radiations shown in Table 2, baking after radiation irradiation was performed for 120 seconds at 90 degrees C. Next, negatives were developed by dip coating for 1 minute at 23 degrees C using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and it washed for 30 seconds with water. The result was shown in Table 2.

[Procedure amendment 16]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0060

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0060]

[Table 1]

表 1

	重合体	酸発生剤	溶解制御剤	酸拡散制御剤	溶 剤
	種類 (部)	種類 (部)	種類 (部)	種類 (部)	種類 (部)
実施例 1	I (100)	P 1 (3)	— —	— —	EL (350)
実施例 2	I (70)	P 2 (3)	D 1 (30)	— —	EL/EEP(200/100)
実施例 3	I I (100)	P 3 (5)	— —	— —	EL/BA (200/100)
実施例 4	I I I (100)	P 2 (3)	— —	— —	MAK (300)
実施例 5	I V (100)	P 4 (10)	— —	— —	MMP (300)
実施例 6	V (80)	P 1 (3)	D 2 (20)	— —	EL/MMP(150/150)
実施例 7	I (100)	P 5 (5)	— —	— —	EL (350)
実施例 8	I I (70)	P 6 (3)	D 1 (30)	— —	EL/EEP(200/100)
実施例 9	I I (100)	P 1/P 5 (3/2)	— —	— —	PGMEA (300)
実施例 10	I V (100)	P 5/P 7 (2/2)	— —	— —	MMP (300)
実施例 11	I (100)	P 1 (3)	— —	C 1 (1.2)	EL (350)
実施例 12	I I (100)	P 3 (5)	— —	C 3 (2.0)	EL/BA (200/100)
実施例 13	I (100)	P 5 (5)	— —	C 4 (2.0)	EL (350)
実施例 14	I I (100)	P 1/P 5 (3/2)	— —	C 2 (1.2)	PGMEA (300)
比較例 1	V I (100)	P 1 (3)	— —	— —	ECA (300)
比較例 2	V I I (100)	P 2 (3)	— —	— —	PGMEA (300)

[Procedure amendment 17]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0061

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0061]

[Table 2]

表 2

	照射放射線	最適放射線 照射量	解像度	パターン形状	プロセス安定性
実施例 1	KrFエキシマレーザー (248nm)	30 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例 2	同上	35 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例 3	同上	45 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例 4	電子線 (ビーム径 0.25 μm)	3 μC/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例 5	i 線(365nm)	180 msec	0.35 μm	良好	良好
実施例 6	X線 (バリウムLα) (λ = 0.347 nm)	100mJ/cm ²	0.30 μm	良好	良好
実施例 7	電子線 (ビーム径 0.25 μm)	3 μC/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例 8	KrFエキシマレーザー (248nm)	45 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例 9	同上	30 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例10	同上	35 mJ/cm ²	0.25 μm	良好	良好
実施例11	同上	35 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
実施例12	同上	50 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
実施例13	同上	40 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
実施例14	同上	35 mJ/cm ²	0.23 μm	良好	良好
比較例 1	同上	20 mJ/cm ²	0.45 μm	不良 オーバーハング	不良 パターン形成せず
比較例 2	同上	15 mJ/cm ²	0.30 μm	不良 パターン上部 が細くなる	不良 パターン上部が 細くなる

[Procedure amendment 18]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0062

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0062] In addition, the cable address of radiation-sensitive acid generator (**)(it is hereafter written as an "acid generator".) in Table 1, a dissolution control agent, an acid diffusion control agent, and a solvent corresponds with the following.

Acid generator

P1 : Triphenylsulfonium triflate

P2 : Diphenyliodonium hexafluoroantimonate

P3 : Pyrogallol methansulfonic acid triester

P4 : Compound shown with the following structure expression (3)

(The substituent or hydrogen atom D is indicated to be by the formula (4) among a formula (3))

An example and an average of 85% of D are the substituents shown by the formula (4), and it is D.

An average of 15% is a hydrogen atom.

P5 : N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo - [-- 2 and 2

1] The - hept-5-en -2, 3-dicarboxymide

P6 : N-(camphor nil sulfonyloxy) naphthyl imide

P7 : N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) FUTARU

Imide

[Procedure amendment 19]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0066

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0066]

C1 : Tripropylamine

C2 : Tributylamine

C3 : 4 and 4'-diamino diphenylamine

C4 : Octyl amine

[Procedure amendment 20]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0067

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0067]

EL : Ethyl lactate

EEP : 3-ethoxy ethyl propionate

MMP : 3-methoxy methyl propionate

PGMEA : Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate

BA : N-butyl acetate

MAK : 2-heptanone

ECA : Ethylene glycol monoethyl ether acetate

(Above)

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.